

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-111763

(43)Date of publication of application : 28.04.1989

(51)Int.Cl.

C04B 35/00
// A61L 27/00

(21)Application number : 62-269392

(71)Applicant : JGC CORP

(22)Date of filing : 27.10.1987

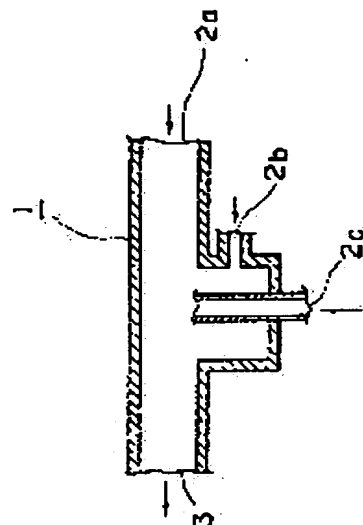
(72)Inventor : SUZUKI OSAMU
SUMIYA KIYOTAKA
HARADA YOSHIJI

(54) CALCIUM PHOSPHATE COMPOUND SINTERED COMPACT AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce calcium phosphate compd. sintered compact having high strength and toughness, by mixing and reacting one kind of compd. among Ti compd., Zr compd. and Al compd., a soln. of calcium salt and a soln. of phosphate, by provisionally calcining, by forming and by calcining.

CONSTITUTION: One kind of the material selected among Ti compd. (TiO_2 , etc.), Ti compd. and Zr compd. (ZrO_2 , etc.), Al compd. (Al_2O_3 , etc.), Al compd. and Zr compd., Ti compd. and Al compd., and Ti compd., Al compd. and Zr compd. is introduced through an inflow port 2c of a soln. mixer 1. An alkali soln. (aq. ammonia, etc.) is introduced through an inflow port 2a, and the soln. of calcium salt (calcium nitrate, etc.) and the phosphate (ammonium primary phosphate, etc.) are introduced through an inflow port 2b. They are mixed and reacted to produce hydroxyapatite powder uniformly dispersed with particulate Ti compd., etc., continuously taken out through an outflow port 3, provisionally calcined, formed and calcined. Thereby, the sintered compact useful for organism material such as artificial bone, artificial tooth material is obt'd.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

平1-111763

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成1年(1989)4月28日

C 04 B 35/00
// A 61 L 27/00S-7412-4G
6779-4C

審査請求 未請求 発明の数 3 (全13頁)

⑬ 発明の名称 リン酸カルシウム系化合物焼結体およびその製造方法

⑭ 特 願 昭62-269392

⑮ 出 願 昭62(1987)10月27日

⑯ 発 明 者 鈴 木 治 宮城県仙台市旭ヶ丘2丁目49-28
 ⑯ 発 明 者 角 谷 清 隆 宮城県黒川郡富谷町富ヶ丘3丁目6-24
 ⑯ 発 明 者 原 田 芳 次 宮城県黒川郡富谷町東向陽台2-18-11
 ⑰ 出 願 人 日 揮 株 式 会 社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
 ⑱ 代 理 人 弁 理 士 伊 東 辰 雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

リン酸カルシウム系化合物焼結体およびその
製造方法

2. 特許請求の範囲

1. ヒドロキシアパタイトと下記

- a) Al_2O_3 、
- b) TiO_2 と ZrO_2 、
- c) Al_2O_3 と ZrO_2 、
- d) TiO_2 と Al_2O_3 、
- e) TiO_2 と Al_2O_3 と ZrO_2 、

から選択される酸化物とからなるリン酸カルシウム系化合物焼結体。

2. 複数の流入口と一の流出口とを備えた溶液混合器に、前記複数の流入口から、

- a) チタン化合物、
- b) チタン化合物とジルコニウム化合物、
- c) アルミニウム化合物、
- d) アルミニウム化合物とジルコニウム化合物、
- e) チタン化合物とアルミニウム化合物、

f) チタン化合物とアルミニウム化合物とジルコニウム化合物、

から選択される1つと、アルカリ溶液と、ヒドロキシアパタイトスラリーまたはヒドロキシアパタイト原料であるカルシウム塩溶液およびリン酸塩溶液とを導入してこれらを混合、反応させ、得られた沈澱物を前記流出口より連続的に導出し、得られた粉末を仮焼、成形、焼成することとを特徴とするリン酸カルシウム系化合物焼結体の製造方法。

3. a) チタン化合物、

- b) チタン化合物とジルコニウム化合物、
- c) アルミニウム化合物、
- d) アルミニウム化合物とジルコニウム化合物、
- e) チタン化合物とアルミニウム化合物、

f) チタン化合物とアルミニウム化合物とジルコニウム化合物、

から選択される1つと、アルカリ溶液と、ヒドロキシアパタイトスラリーまたはヒドロキシアパタイトの原料であるカルシウム塩溶液およびリン酸塩溶液とを、反応槽に導入してこれらを攪拌混合し、

得られた粉末を仮焼、成形、焼成することの特徴とするリン酸カルシウム系化合物焼結体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はリン酸カルシウム系化合物焼結体およびその製造方法に関し、詳しくは、ヒドロキシアパタイトに酸化チタンや酸化アルミニウム等を含ませた高強度かつ高靱性の高強度リン酸カルシウム系化合物焼結体およびその好適な製造方法に関する。

〔従来技術およびその問題点〕

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ の組成を有するヒドロキシアパタイトは、脊椎動物の骨や歯のミネラルの主成分であるため生体内に埋入された場合、骨と直接結合するなど極めて優れた生体親和性を有する材料として知られており、その焼結体は現在整形外科および歯科の分野におけるインプラント材料として注目されている。しかし、従来する方法で得られたヒドロキシアパタイトを分解さ

せずに高温で焼結させたものは、骨との親和性には極めて優れているが、力学的性質に難点がある。すなわち、引張り強度、曲げ強度や破壊靱性が小さく、人工骨材料としては実用化されるに至っていない。

このような問題を解決する方法として、リン酸カルシウムにチタン化合物を含有させた特開昭62-132756号公報に記載のセラミック材が提案されている。しかし、このセラミック材においては曲げ強度がヒドロキシアパタイトの2倍程度しか向上しておらず、また破壊靱性については明らかでない。

また、特願昭61-152819号は、ヒドロキシアパタイトにジルコニアを分散させたセラミック焼結体を開示している。しかし、このセラミック焼結体は、破壊靱性は向上するが、ジルコニアの添加により曲げ強度が低下する傾向がある。しかも、この焼結体は高压で焼結しなければ高強度の焼結体は得られない。このジルコニアを添加したセラミック焼結体をホットプレスを用いて製造するこ

とも提案されているが、ホットプレスを用いているため実用性に欠け、しかも弾性率が生体骨より大きすぎるという問題がある。

さらに、特願昭62-179152号および特願昭62-179153号においては、ジルコニウム分散ヒドロキシアパタイト焼結体の原料であるジルコニウム化合物を分散したヒドロキシアパタイト粉末を分散法や共沈法を用いて製造する方法を開示するが、曲げ強度において未だ満足できるものではない。

本発明は、上述した従来技術の問題点に鑑みてなされたもので、高強度かつ高靱性のリン酸カルシウム系化合物焼結体およびその製造方法を提供することを目的とする。

〔問題点を解決する手段〕

本発明の上記目的は、ヒドロキシアパタイトに酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム等の酸化物を分散させることによって達成される。

すなわち、本発明の高強度リン酸カルシウム系化合物焼結体とは、ヒドロキシアパタイトと下記

- a) Al_2O_3 、
- b) TiO_2 と ZrO_2 、
- c) Al_2O_3 と ZrO_2 、
- d) TiO_2 と Al_2O_3 、
- e) TiO_2 と Al_2O_3 と ZrO_2 、

から選択される酸化物とからなるものである。

この焼結体中の上記a)～e)から選択される酸化物の含有量は、0.5～50容量%、好ましくは5～50容量%である。酸化物の含有量が0.5容量%未満では焼結体に与える上記酸化物の含有効果は小さく、また50容量%を越える含有量では、高強度化には寄与するものの生体材料としての生体親和性が小さくなる。また、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウムが併用して含有されるときは、各々を任意の含有量として、最終的な合計量として上記範囲とすることが望ましい。

次に本発明のリン酸カルシウム焼結体の好ましい製造方法について説明する。

本発明における焼結体は、1)ヒドロキシアパタイトスラリーまたはヒドロキシアパタイトの原料

であるカルシウム塩溶液およびリン酸塩溶液、2)チタン、アルミニウム、ジルコニウムの各化合物、3)アルカリ溶液を原料として製造される。

ここに用いられるカルシウム塩としては、硝酸カルシウム、塩化カルシウム、ギ酸カルシウム、酢酸カルシウム等の塩が挙げられる。カルシウム塩の中に一部、他の金属塩(Pb、Ba、Sr、Cd、Zn、Ni、Mg、Na、K、Alの塩)を混合することにより、種々の性状の反応生成物を得ることもできる。

また、リン酸塩としては、第一リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、第三リン酸アンモニウム等が挙げられる。

アルカリ溶液としては、カルシウム塩またはリン酸塩の種類によって適宜選択されるが、アンモニア水、重炭酸アンモニウム溶液、炭酸ナトリウム溶液またはこれらの混合溶液等が適宜用いられる。

チタン、アルミニウム、ジルコニウムの各化合物(以下、チタン化合物等と総称する)としては、

これらの酸化物、水和物、または仮焼もしくは焼結時に酸化物となる塩が用いられる。ここで用いられる酸化物としては、アルミニウムにおいては、高純度 α -アルミナ、 β 、 γ 等のアルミナ、チタンにおいては、アナターゼ型やルチル型の酸化物、ジルコニウムにおいては、高純度ジルコニア(単斜晶相ジルコニア)、 Y_2O_3 、CaO等で安定化された部分安定化ジルコニア等が挙げられる。これらの塩としては、硝酸塩、オキシ塩化物等が好ましく使用できる。この焼結体は酸化物の含有量によって特性値が変わるので、得られる焼結体の生体への使用部位により上記した0.5~50容量%の範囲で含有量を適宜調整する。

本発明の焼結体は、これらの原料を用いて、酸化チタン等の酸化物が分散されたリン酸カルシウム系化合物粉末を得、これを仮焼、成形、焼結することによって得られるが、このリン酸カルシウム系化合物粉末の好ましい製造方法であるⅠ法(共沈法)およびⅡ法(分散法)の詳細については、特願昭 62-179152号および特願昭 62-179153

号に記載されているが、以下、簡単に説明する。

(Ⅰ 法)

この製造方法は、複数の流入口と一の流出口とを備えた溶液混合器に、前記複数の流入口から、

- a)チタン化合物、
- b)チタン化合物とジルコニウム化合物、
- c)アルミニウム化合物、
- d)アルミニウム化合物とジルコニウム化合物、
- e)チタン化合物とアルミニウム化合物、
- f)チタン化合物とアルミニウム化合物とジルコニウム化合物、

から選択される1つと、アルカリ溶液と、ヒドロキシアパタイトスラリーまたはヒドロキシアパタイト原料であるカルシウム塩溶液およびリン酸塩溶液とを導入してこれらを混合、反応させ、得られた沈殿物を前記流出口より連続的に導出して粉末を得るものである。

すなわち、Ⅰ法は、ヒドロキシアパタイトの原料であるカルシウム塩溶液、リン酸塩溶液およびアルカリ溶液と、これに加えて、上記a)~f)から

選択される酸化物またはこの酸化物源となるチタン塩等の塩もしくはチタン水和物等の水和物であるチタン化合物等を所定の溶液混合器に同時に導入し、これらを混合し、反応させることにより、微粒子状のチタン化合物等を均一に分散させたヒドロキシアパタイト系粉末を効率良く得るものである。

また別の態様としては、ヒドロキシアパタイト粉末を水に分散させたヒドロキシアパタイトスラリーと、アルカリ溶液とチタン化合物等を所定の溶液混合器に同時に導入し、これらを混合するとアルカリの存在によって、微粒子状のチタン化合物等を均一に分散させたヒドロキシアパタイト粉末が得られる。この場合は、チタン化合物等も水に分散させてスラリーとして導入することもできる。

次に、このⅠ法を図面を参照して説明する。

第1図は、本発明におけるリン酸カルシウム系化合物粉末の製造法の一実施例を示す概略図であり、1は溶液混合器、2a~2cはそれぞれ流入

口、3は流出口を示す。

第1図において、アルカリ溶液は溶液混合器1の流入口2aより導入され、リン酸塩溶液は流入口2bから、チタン化合物等とカルシウム塩との混合溶液は流入口2cから、それぞれ同時に導入され、これらが同時に効率良く反応するように調整される。

この溶液混合器1は、複数の流入口2と1つの流出口3とを有するが、その形状は、特に限定されず、アルカリ溶液、カルシウム塩溶液、リン酸塩溶液、チタン化合物等の添加順序、稀釈率、流速等を考慮して任意の形状のものが採用される。

なお、溶液混合器1のアルカリ溶液やカルシウム塩溶液等の原料が合流する場所に、バッフル板、グラスフィルタ、スリット等を設けて乱流を生じさせれば、アルカリ溶液やカルシウム塩溶液等の原料の混合を効率良く行なうことができ、溶液混合器1の形状をコンパクトなものにすることができる。

I法においては、上述したような溶液混合器を

であるカルシウム塩溶液、リン酸塩溶液およびアルカリ溶液と、これに加えて、上記したチタン化合物、アルミニウム化合物、ジルコニウム化合物を所定の反応槽に同時に導入し、これらを混合し、反応させることにより、微粒子状のチタン化合物等を均一に分散させたヒドロキシアパタイト粉末を効率良く得るものである。

また、他の態様としては、ヒドロキシアパタイト粉末を水に分散させたヒドロキシアパタイトスラリーと、アルカリ溶液とチタン化合物等を所定の反応槽に同時に導入し、これらを混合すると、アルカリの存在によって、微粒子状のチタン化合物等を均一に分散させたヒドロキシアパタイト粉体が得られる。この場合は、チタン化合物等も水に分散させてスラリーとして導入することもできる。

さらに、このII法を詳細に説明すると、例えば反応槽に二重管と単管を設け、アルカリ溶液は単管である流入口2aより反応槽に導入され、リン酸塩溶液は二重管の外管である流入口2bから、

用い、しかもアルカリ溶液、カルシウム塩、リン酸塩またはチタン化合物等の溶液の稀釈率、濃度、流速等を調整し、その設定条件を維持することによって、生産規模の大小に拘わらず、所望の組成の沈澱物(チタン化合物等とヒドロキシアパタイトとの共沈物または混合物)を得ることができる。

(II 法)

この製造方法は、a)チタン化合物、

b)チタン化合物とジルコニウム化合物、

c)アルミニウム化合物、

d)アルミニウム化合物とジルコニウム化合物、

e)チタン化合物とアルミニウム化合物、

f)チタン化合物とアルミニウム化合物とジルコニウム化合物、

から選択される1つと、アルカリ溶液と、ヒドロキシアパタイトスラリーまたはヒドロキシアパタイトの原料であるカルシウム塩溶液およびリン酸塩溶液を、反応槽に導入してこれらを攪拌混合するものである。

すなわちII法は、ヒドロキシアパタイトの原料

チタン化合物等とカルシウム塩との混合溶液は二重管の内管である流入口2cから、それぞれ同時に反応槽に導入され、これらが攪拌機等によって攪拌され、同時に効率良く反応するように調整される。

これらI法およびII法においては、 $Ca/P=1.67$ の組成のもののみならず、カルシウム塩の濃度あるいはその送液速度またはリン酸塩の濃度あるいはその送液速度を変えた後、アルカリ溶液の濃度あるいは流速を調整することで、 Ca/P 比を目的に応じて1.5~1.95の範囲で任意かつ容易に変えることが可能である。

上記のようにして得られたチタン化合物等とヒドロキシアパタイトとの共沈物または混合物は、必要に応じて洗浄され、乾燥されチタン化合物等が分散したリン酸カルシウム系化合物粉末が得られる。

さらに、このリン酸カルシウム系化合物粉末は、公知の条件で、通常の方法によって、仮焼、成形、焼結することにより、高強度かつ高靱性のリン酸

カルシウム系化合物焼結体となる。ここにおいて、リン酸カルシウム系化合物粉末を処理する場合においては、仮焼および焼成を極めて緩やかな条件で行なっても高強度で高靱性の製品が得られるという利点がある。例えば、仮焼は、200～900℃という比較的低い温度から実施でき、焼成は通常、圧力50～400kg/cm²、温度500～1500℃で行なうが、温度を1000℃以上に設定すれば常圧で焼成することもできる。もちろんホットプレス、HIP等によって焼成すれば、より低温で高強度、高靱性のヒドロキシアパタイト焼結体を得られる。

このようにして得られる本発明のリン酸カルシウム系化合物焼結体は、生体用材料等として均質な性状が要求される用途に対して好適であり、具体的には、歯科用人工歯根、人工顎骨、整形外科用人工骨、球状微粒子体状の吸着剤等として好適に利用される。

〔実施例〕

以下、実施例等に基づき本発明を具体的に説明する。

と焼成温度の曲げ強度(σ_b)と破壊靱性(K_{Ic})に与える影響をそれぞれ第2～3表に示した。

実施例1a～1gの結果から明らかなように、 TiO_2 の添加量が増えるほど、また焼成温度が高くなるほど焼結体の σ_b と K_{Ic} は高くなり、 TiO_2 を50vol%添加し、1400℃で焼成したときに最も高い値を示した。

なお、 TiO_2 粉末のみならず、 TiO_2 ソルで同様に試験を行なったが、 TiO_2 粉末で試験を行なったのとはほぼ同様の結果が得られた。

実施例2a～2g

Ⅱ法を用いてリン酸カルシウム系化合物焼結体を得た。酸化ジルコニウム源として硝酸ジルコニルを用い、硝酸カルシウム溶液に混合して用いた。

それ以外は、実施例1の方法に準じて焼結体を得、 σ_b と K_{Ic} を測定した。

この際の配合量を第4表に、 TiO_2-ZrO_2 の添加量と焼成温度の σ_b と K_{Ic} に与える影響をそれぞれ第5～6表に示した。

実施例3a～3f

実施例1a～1g

Ⅱ法を用いてリン酸カルシウム系化合物焼結体を得た。すなわち、市販の TiO_2 粉末を反応槽であるビーカー中で水に分散させ、上述した単管の2aからアンモニア水、二重管の外管である2bからリン酸塩とアンモニア水の混合溶液、二重管の内管である2cからカルシウム塩溶液を同時に注加させ、ヒドロキシアパタイト(以下、HApという) - TiO_2 混合スラリーを得た。

得られたスラリーを30分間攪拌(熟成)、濾過した後、数回洗浄し、乾燥、粉砕、整粒し、続いて900℃、1時間仮焼を行なった。次に、予備成形、ラバープレス(2ton/cm²)した後、1250～1450℃の範囲で1時間保持して焼成し、焼結体を得た。

この焼結体から曲げ試験片を調製し、曲げ試験(スパン30mm、クロスヘッドスピード0.5mm/min)により曲げ強度(σ_b)と微小圧子圧入破壊(IM)法により破壊靱性(K_{Ic})を測定した。

この際の配合量を第1表に、 TiO_2 の添加量

Ⅱ法を用いてリン酸カルシウム系化合物焼結体を得た。酸化ジルコニウム源として市販の高純度 ZrO_2 を用い、 TiO_2 を分散してある反応槽に分散した。

それ以外は、実施例1の方法に準じて焼結体を得、 σ_b と K_{Ic} を測定した。

この際の配合量を第7表に、 TiO_2-ZrO_2 の添加量と焼成温度の σ_b と K_{Ic} に与える影響をそれぞれ第8～9表に示した。

実施例2a～2gおよび実施例3a～3fの結果から明らかなように、 ZrO_2 を添加することによって焼結体の高靱化が達成できる。

実施例4a～4h

Ⅰ法を用いてリン酸カルシウム系化合物焼結体を得た。酸化アルミニウム源として硝酸アルミニウムを用い、硝酸カルシウム溶液に混合して用いた。

粉末を得た後は、実施例1の方法に準じて焼結体を得、 σ_b と K_{Ic} を測定した。

この際の配合量を第10表に、 Al_2O_3 の添加

量と焼成温度の σ_b と K_{1c} に与える影響をそれぞれ第11～12表に示した。

実施例4a～4hの結果から、I法で共沈により Al_2O_3 を添加すると焼成温度が低いところで高強度化できる。

実施例5a～5g

II法を用いてリン酸カルシウム系化合物焼結体を得た。酸化アルミニウム源として市販の高純度 Al_2O_3 を用い、反応槽に分散させた。

それ以外は、実施例1の方法に準じて焼結体を得、 σ_b と K_{1c} を測定した。

この際の配合量を第13表に、 Al_2O_3 の添加量と焼成温度の σ_b と K_{1c} に与える影響をそれぞれ第14～15表に示した。

実施例6a～6f

I法を用いてリン酸カルシウム系化合物焼結体を得た。酸化アルミニウム源として硝酸アルミニウムを用い、酸化ジルコニウム源として硝酸ジルコニルを用い、これらを硝酸カルシウム溶液に混合して用いた。

粉を用い、これらを反応槽に分散させた。

それ以外は、実施例1の方法に準じて焼結体を得、 σ_b と K_{1c} を測定した。

この際の配合量を第22表に、 Al_2O_3 、 ZrO_2 の添加量と焼成温度の σ_b と K_{1c} に与える影響をそれぞれ第23～24表に示した。

実施例6a～6f、実施例7a～7fおよび実施例8a～8fの結果から明らかなように、 ZrO_2 の添加により、高靱化が可能となる。また、硝酸アルミニウムと硝酸ジルコニルを原料とした実施例6a～6fは、低温度における焼成で高強度かつ高靱性の焼結体を得られる。

実施例9a～9f

II法を用いてリン酸カルシウム系化合物焼結体を得た。酸化アルミニウム源として硝酸アルミニウムを用い、硝酸カルシウム溶液に混合しておいた。また酸化チタン源として TiO_2 を用いた。

それ以外は、実施例1の方法に準じて焼結体を得、 σ_b と K_{1c} を測定した。

この際の配合量を第25表に、 TiO_2 、 Al_2O_3

粉末を得た後は、実施例1の方法に準じて焼結体を得、 σ_b と K_{1c} を測定した。

この際の配合量を第16表に、 Al_2O_3 、 ZrO_2 の添加量と焼成温度の σ_b と K_{1c} に与える影響をそれぞれ第17～18表に示した。

実施例7a～7f

II法を用いてリン酸カルシウム系化合物焼結体を得た。酸化アルミニウム源として硝酸アルミニウムを用い、硝酸カルシウム溶液に混合しておき、また酸化ジルコニウム源として市販の ZrO_2 粉を用い、これを反応槽に分散させた。

それ以外は、実施例1の方法に準じて焼結体を得、 σ_b と K_{1c} を測定した。

この際の配合量を第19表に、 Al_2O_3 、 ZrO_2 の添加量と焼成温度の σ_b と K_{1c} に与える影響をそれぞれ第20～21表に示した。

実施例8a～8f

II法を用いてリン酸カルシウム系化合物焼結体を得た。酸化アルミニウム源として市販の Al_2O_3 、酸化ジルコニウム源として市販の ZrO_2

O_2 の添加量と焼成温度の σ_b と K_{1c} に与える影響をそれぞれ第26～27表に示した。

実施例10a～10f

II法を用いてリン酸カルシウム系化合物焼結体を得た。酸化アルミニウム源として市販の Al_2O_3 、酸化チタン源として市販の TiO_2 をそれぞれ用い、これらを反応槽に分散させた。

それ以外は、実施例1の方法に準じて焼結体を得、 σ_b と K_{1c} を測定した。

この際の配合量を第28表に、 TiO_2 、 Al_2O_3 の添加量と焼成温度の σ_b と K_{1c} に与える影響をそれぞれ第29～30表に示した。

実施例9a～9fおよび実施例10a～10fの結果から明らかなように、 TiO_2 と Al_2O_3 の複合添加により、焼結体の高強度化が可能となる。また ZrO_2 を添加することによって、高靱化が可能である。さらに、実施例9a～9fのように、硝酸アルミニウムを用いることによって、低温焼成で高強度の焼結体を得ることができる。

比較例1a～1f

ヒドロキシアパタイト単独で実施例1と同様に焼結体を得た。

この際の焼成温度の σ_B と K_{Ic} に与える影響を第31表に示した。

比較例1a～1fに示されるように、ヒドロキシアパタイトのみを用いて得られた焼結体は、実施例1～10の焼結体と比較して焼結温度にかかわらず σ_B と K_{Ic} が低い。

第 1 表

実施例	組 成 (vol %)		Ti O ₂ 粉 (g) *1	2c		2b			2a	
				Ca (NO ₃) ₂ (g)	H ₂ O (ml)	(NH ₄) ₂ HPO ₄ (g)	NH ₄ OH (ml)	H ₂ O (ml)	NH ₄ OH (ml)	H ₂ O (ml)
	HAp	Ti O ₂								
実施例 1a	90	10	20.3	354.2	1500全量	118.9	19.7	1500全量	99.6	750全量
実施例 1b	70	30	79.8	354.2	1500全量	118.9	19.7	1500全量	99.6	750全量
実施例 1c	50	50	186.9	354.2	1500全量	118.9	19.7	1500全量	99.6	750全量

*1 : 反応槽に全量で3750 μ lとなるよう、水に分散させた。

第 2 表

実施例	σ_B (kg/mm ²)	K_{Ic} (MPa · m ^{1/2})
実施例1a	23.1	1.5
実施例1b	33.6	3.0
実施例1c	49.5	4.1

条件1400℃、1時間

第 3 表

実施例	焼成温度 (℃)	σ_B (kg/mm ²)	K_{Ic} (MPa · m ^{1/2})
実施例1d	1250	21.8	1.3
実施例1e	1300	33.7	2.8
実施例1f	1350	43.6	3.5
実施例1g	1450	溶解	—

(HAp 50vol%, TiO₂ 50vol%)

第 4 表

実施例	組 成 (vol%)			TiO ₂ 粉 (g) : 1	2c			2b			2a	
	HAp	TiO ₂	ZrO ₂		Ca(NO ₃) ₂ (g)	ZrO(NO ₃) ₂ (g)	H ₂ O (wt)	(NH ₄) ₂ HPO ₄ (g)	NH ₄ OH (wt)	H ₂ O (wt)	NH ₄ OH (wt)	H ₂ O (wt)
実施例2a	50	10	40	36.9	354.2	520.6	1500全量	118.9	315.2	1500全量	99.6	750全量
実施例2b	50	40	10	147.7	354.2	130.2	1500全量	118.9	93.6	1500全量	99.6	750全量
実施例2c	50	49.5	0.5	182.8	354.2	6.5	1500全量	118.9	23.4	1500全量	99.6	750全量

*1: 反応槽に全量で3750wtとなるよう、水に分散させた。

第 5 表

実施例	σ_B (kg/mm ²)	K _{IC} (MPa · m ^{1/2})
実施例2a	43.0	5.8
実施例2b	47.5	4.5
実施例2c	49.0	1.3

条件1400℃、18時間

第 6 表

実施例	焼成温度 (℃)	σ_B (kg/mm ²)	K _{IC} (MPa · m ^{1/2})
実施例2d	1250	18.7	1.7
実施例2e	1300	23.2	2.6
実施例2f	1350	39.9	5.1
実施例2g	1450	36.4	3.2

(HAp 50vol%, TiO₂ 10vol%, ZrO₂ 40vol%)

第 7 表

実施例	組 成 (vol%)			TiO ₂ 粉 (g) *1	ZrO ₂ 粉 (g) *1	2c		2b			2a	
	HAp	TiO ₂	ZrO ₂			Ca(NO ₃) ₂ (g)	H ₂ O (wt)	(NH ₄) ₂ HPO ₄ (g)	NH ₄ OH (wt)	H ₂ O (wt)	NH ₄ OH (wt)	H ₂ O (wt)
実施例3a	50	10	40	36.9	240.0	354.2	1500全量	118.9	19.7	1500全量	99.6	750全量
実施例3b	50	40	10	147.7	60.0	354.2	1500全量	118.9	19.7	1500全量	99.6	750全量

*1: 反応槽にTiO₂とZrO₂が全量で3750wtとなるよう、水に分散させた。

第 8 表

実施例	σ_B (kg/mm ²)	K _{IC} (MPa · m ^{1/2})
実施例3a	40.5	5.1
実施例3b	45.6	4.2

条件1400℃、18時間

第 9 表

実施例	焼成温度 (℃)	σ_B (kg/mm ²)	K _{IC} (MPa · m ^{1/2})
実施例3c	1250	17.1	1.4
実施例3d	1300	20.5	2.1
実施例3e	1350	33.2	4.2
実施例3f	1450	30.3	3.0

(HAp 50vol%, TiO₂ 10vol%, ZrO₂ 40vol%)

第 10 表

実施例	組 成 (vol %)		2c			2b			2a	
			Ca (NO ₃) ₂	Al (NO ₃) ₃	H ₂ O	(NH ₄) ₂ HPO ₄	NH ₄ OH	H ₂ O	NH ₄ OH	H ₂ O
	HAp	Al ₂ O ₃	(g)	(g)	(ml)	(g)	(ml)	(ml)	(ml)	(ml)
実施例4a	90	10	354.2	154.7	5000全量	118.9	19.7	5000全量	193.4	2000全量
実施例4b	70	30	354.2	588.1	5000全量	118.9	19.7	5000全量	356.6	2000全量
実施例4c	50	50	354.2	1381.6	5000全量	118.9	19.7	5000全量	837.8	2000全量
実施例4d	99.5	0.5	354.2	3.5	5000全量	118.9	19.7	5000全量	101.7	2000全量

第 11 表

実施例	σ_B (kg/mm ²)	K _{IC} (MPa · m ^{1/2})
実施例4a	16.6	0.8
実施例4b	22.5	1.2
実施例4c	38.8	2.8
実施例4d	16.0	0.8

条件1300℃、1時間

第 12 表

実施例	焼成温度 (℃)	σ_B (kg/mm ²)	K _{IC} (MPa · m ^{1/2})
実施例4e	1250	36.2	1.9
実施例4f	1350	14.4	0.6
実施例4g	1400	14.1	0.6
実施例4h	1450	10.5	0.5

(HAp 50vol %, Al₂O₃ 50vol %)

第 13 表

実施例	組 成 (vol %)		Al ₂ O ₃ 粉 (g) *1	2c		2b			2a	
				Ca (NO ₃) ₂	H ₂ O	(NH ₄) ₂ HPO ₄	NH ₄ OH	H ₂ O	NH ₄ OH	H ₂ O
	HAp	Al ₂ O ₃		(g)	(ml)	(g)	(ml)	(ml)	(ml)	(ml)
実施例5a	90	10	21.0	354.2	1500全量	118.9	19.7	1500全量	99.6	750全量
実施例5b	70	30	79.9	354.2	1500全量	118.9	19.7	1500全量	99.6	750全量
実施例5c	50	50	187.8	354.2	1500全量	118.9	19.7	1500全量	99.6	750全量

*1 : Al₂O₃ 粉が反応槽に全量で3750mlとなるよう、水に分散させた。

第 14 表

実施例	σ_B (kg/mm ²)	K _{IC} (MPa · m ^{1/2})
実施例5a	21.1	1.2
実施例5b	24.0	1.3
実施例5c	43.1	3.4

条件1400℃、1時間

第 15 表

実施例	焼成温度 (℃)	σ_B (kg/mm ²)	K _{IC} (MPa · m ^{1/2})
実施例5d	1250	23.7	1.3
実施例5e	1300	28.4	1.8
実施例5f	1350	28.5	2.0
実施例5g	1450	41.6	2.8

(HAp 50vol %, Al₂O₃ 50vol %)

第 16 表

実施例	組 成 (vol%)			2c				2b			2a	
				Ca (NO ₃) ₂	Al (NO ₃) ₃	Zr O (NO ₃) ₂	H ₂ O	(NH ₄) ₂ HPO ₄	NH ₄ OH	H ₂ O	NH ₄ OH	H ₂ O
	HAp	Al ₂ O ₃	Zr O ₂	(g)	(g)	(g)	(wt)	(g)	(wt)	(wt)	(wt)	(wt)
実施例6a	50	10	40	354.2	141.2	520.6	5000	118.9	371.6	5000	99.6	2000
実施例6b	50	40	10	354.2	564.7	220.6	5000	118.9	370.9	5000	99.6	2000

但し、表中のH₂Oは全量

第 17 表

実施例	σ_B (kg/mm ²)	K _{1c} (MPa · m ^{1/2})
実施例6a	38.0	4.8
実施例6b	37.5	3.4

条件1350℃、1時間

第 18 表

実施例	焼成温度 (℃)	σ_B (kg/mm ²)	K _{1c} (MPa · m ^{1/2})
実施例6c	1250	17.5	1.3
実施例6d	1300	24.2	2.2
実施例6e	1400	29.3	3.0
実施例6f	1450	25.7	2.8

(HAp 50vol%, Al₂O₃ 10vol%, Zr O₂ 40vol%)

第 19 表

実施例	組 成 (vol%)			Zr O ₂ 粉 (g) *1	2c			2b			2a	
					Ca (NO ₃) ₂	Al (NO ₃) ₃	H ₂ O	(NH ₄) ₂ HPO ₄	NH ₄ OH	H ₂ O	NH ₄ OH	H ₂ O
	HAp	Al ₂ O ₃	Zr O ₂		(g)	(g)	(wt)	(g)	(wt)	(wt)	(wt)	(wt)
実施例7a	50	10	40	240.0	354.2	141.2	3000全量	118.9	76.2	3000全量	99.6	1500全量
実施例7b	50	40	10	60.0	354.2	564.7	3000全量	118.9	245.7	3000全量	99.6	1500全量

*1 : Zr O₂ 粉が反応剤に全量で7500wtとなるよう、水に分散させた。

第 20 表

実施例	σ_B (kg/mm ²)	K _{1c} (MPa · m ^{1/2})
実施例7a	38.2	4.2
実施例7b	38.1	3.2

条件1350℃、1時間

第 21 表

実施例	焼成温度 (℃)	σ_B (kg/mm ²)	K _{1c} (MPa · m ^{1/2})
実施例7c	1250	18.2	1.4
実施例7d	1300	23.6	1.8
実施例7e	1400	31.5	2.7
実施例7f	1450	27.3	2.3

(HAp 50vol%, Al₂O₃ 10vol%, Zr O₂ 40vol%)

第 22 表

実施例	組 成 (vol%)			Al ₂ O ₃ 粉 (g) *1	ZrO ₂ 粉 (g) *1	2c		2b			2a	
	HAp	Al ₂ O ₃	ZrO ₂			Ca (NO ₃) ₂ (g)	H ₂ O (wt)	(NH ₄) ₂ HPO ₄ (g)	NH ₄ OH (wt)	H ₂ O (wt)	NH ₄ OH (wt)	H ₂ O (wt)
実施例8a	50	10	40	38.4	240.0	354.2	1500全量	118.9	19.7	1500全量	99.6	750全量
実施例8b	50	40	10	153.6	60.0	354.2	1500全量	118.9	19.7	1500全量	99.6	750全量

*1 : 反応槽にAl₂O₃ とZrO₂ が全量で3750wtとなるよう、水に分散させた。

第 23 表

実施例	σ_B (kg/mm ²)	K _{1c} (MPa · m ^{1/2})
実施例8a	40.0	3.9
実施例8b	38.3	3.0

条件1400℃、10時間

第 24 表

実施例	焼成温度 (℃)	σ_B (kg/mm ²)	K _{1c} (MPa · m ^{1/2})
実施例8c	1250	17.9	1.3
実施例8d	1300	21.2	1.6
実施例8e	1350	30.1	3.2
実施例8f	1450	25.6	2.6

(HAp 50vol%, Al₂O₃ 10vol%, ZrO₂ 40vol%)

第 25 表

実施例	組 成 (vol%)			TiO ₂ 粉 (g) *1	2c			2b			2a	
	HAp	TiO ₂	Al ₂ O ₃		Ca (NO ₃) ₂ (g)	Al (NO ₃) ₃ (g)	H ₂ O (wt)	(NH ₄) ₂ HPO ₄ (g)	NH ₄ OH (wt)	H ₂ O (wt)	NH ₄ OH (wt)	H ₂ O (wt)
実施例9a	50	10	40	36.9	354.2	564.7	3000全量	118.9	245.7	3000全量	99.6	1500全量
実施例9b	50	40	10	147.7	354.2	141.2	3000全量	118.9	76.2	3000全量	99.6	1500全量

*1 : 反応槽にTiO₂ 粉が全量で 7500 wtになるよう、水に分散させた。

第 26 表

実施例	σ_B (kg/mm ²)	K _{1c} (MPa · m ^{1/2})
実施例9a	45.7	3.2
実施例9b	47.3	3.5

条件1350℃、10時間

第 27 表

実施例	焼成温度 (℃)	σ_B (kg/mm ²)	K _{1c} (MPa · m ^{1/2})
実施例9c	1250	22.3	2.0
実施例9d	1300	39.2	2.4
実施例9e	1400	41.5	3.0
実施例9f	1450	30.5	2.3

(HAp 50vol%, TiO₂ 40vol%, Al₂O₃ 10vol%)

第 28 表

実施例	組 成 (vol%)			TiO ₂ 粉 (g) *1	Al ₂ O ₃ 粉 (g) *1	2c		2b			2a	
	HAP	TiO ₂	Al ₂ O ₃			Ca(NO ₃) ₂ (g)	H ₂ O (wt)	(NH ₄) ₂ HPO ₄ (g)	NH ₄ OH (wt)	H ₂ O (wt)	NH ₄ OH (wt)	H ₂ O (wt)
実施例10a	50	10	40	36.9	153.6	354.2	1500全量	118.9	19.7	1500全量	99.6	750全量
実施例10b	50	40	10	147.7	38.4	354.2	1500全量	118.9	19.7	1500全量	99.6	750全量

*1 : 反応槽にTiO₂とAl₂O₃が全量で3750wtとなるよう、水に分散させた。

第 29 表

実施例	σ_B (kg/mm ²)	K _{IC} (MPa · m ^{1/2})
実施例10a	41.5	2.9
実施例10b	44.9	3.3

条件1400℃、1時間

第 30 表

実施例	焼成温度 (℃)	σ_B (kg/mm ²)	K _{IC} (MPa · m ^{1/2})
実施例10c	1250	20.0	1.8
実施例10d	1300	31.8	2.3
実施例10e	1350	36.1	2.5
実施例10f	1450	31.6	2.1

(HAP 50vol%, Al₂O₃ 10vol%, TiO₂ 40vol%)

第 31 表

比較例	焼成温度 (℃)	σ_B (kg/mm ²)	K _{IC} (MPa · m ^{1/2})
比較例1a	1100	8.7	0.84
比較例1b	1150	10.3	0.98
比較例1c	1200	13.5	0.95
比較例1d	1250	15.0	1.00
比較例1e	1300	14.2	1.10
比較例1f	1350	12.9	0.95

[発明の効果]

本発明の焼結体は、著しく高強度化、高靱化されているので、人工骨、人工歯根材等の生体材料として有用であるのみならず、その他の機械部品等の工業材料、電子材料としても使用できる。

また、上記焼結体を製造する本発明の製造方法によって、Ca / P = 1.67のリン酸カルシウム化合物およびCa / Pが1.5~1.95の任意の範囲にあるリン酸カルシウム系化合物の焼結体が、酸化チタン等の酸化物を高分散させて製造することが

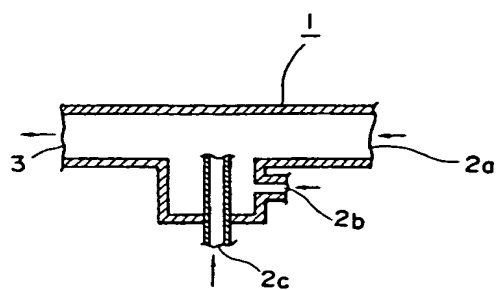
できる。また、常圧焼成で人工骨、人工歯根としての実用強度が充分達成できる。さらには、本発明の製造方法において生成する粉末を仮焼、成形、焼成することなしに、触媒、吸着材等に利用することも可能である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明におけるリン酸カルシウム系化合物粉末の製造法の一実施例を示す概略図。

- 1 : 溶液混合器、2a ~ 2c : 流入口、
3 : 流出口。

特許出願人 日 揮 株式会社
代理人 弁理士 伊東辰雄
代理人 弁理士 伊東哲也



第 1 図